Einwirkung von Ammoniak

auf

Dibromtriacetonamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Joseph Rossbach

aus

Düsseldorf.

1899.

Gedruckt bei August Bagel in Düsseldorf.

Einwirkung von Ammoniak

auf

Dibromtriacetonamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Joseph Rossbach

aus

Düsseldorf.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde in dem, unter Leitung von Professor Dr. R. Nietzki stehenden »Laboratorium für organische Chemie an der Universität Basel« ausgeführt.

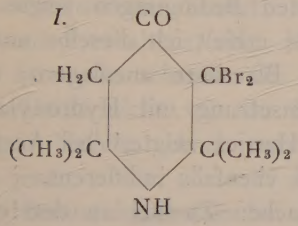
Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Nietzki für sein Wohlwollen und Interesse, das er dieser Arbeit schenkte, zu danken.

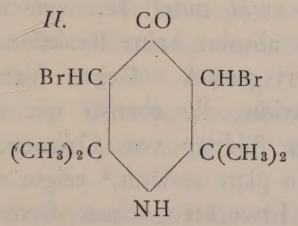
Vor allem aber ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. H. Pauly für die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, durch welche er dem Fortgange meiner Arbeit dienlich war, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

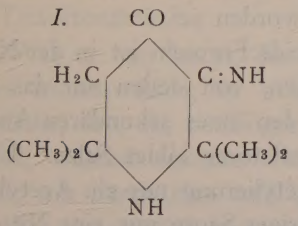
Pauly[1] nannte die bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das Bromhydrat des Dibromtriacetonamins entstehende Base von der Bruttoformel $C_9H_{16}N_2O$, Iminotriacetonamin.

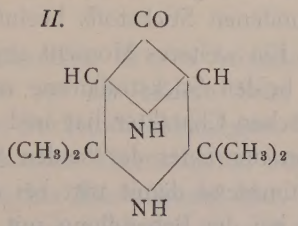
Entsprechend den zu berücksichtigenden Konstitutionsformeln für das Dibromtriacetonamin





hatte man auch für das Iminotriacetonamin die Auswahl zwischen folgenden zwei Formeln, wenn man annimmt, dass ein einfacher Austausch zwischen Brom und dem Ammoniakrest stattgefunden hat:





Meine Aufgabe war es nun, die Konstitution dieser Base $C_9H_{16}N_2O$ festzulegen. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Pauly habe ich dieselbe einem genauen Studium unterzogen. Im

[1] Ber. 31, 668.

Verlaufe dieser Studien kam ich zu dem Resultate, dass die Reaktion zwischen Ammoniak und Dibromtriacetonamin einen völlig andern Ausgang genommen hat, als anfangs angenommen wurde.

Es stellte sich nämlich heraus, dass die Base $C_9H_{16}N_2O$ keineswegs mehr den Sechsring des Triacetonamins enthielt, sondern zu einem andern Körper aufgespalten wurde, bei dem keinesfalls der damals für die Base gewählte Name aufrecht erhalten werden kann.

Gleich die ersten Versuche, die ich mit der Base zur Charakterisierung ihrer Ketogruppe anstellte, brachten mich zu der Ansicht, dass dieselbe in ihren chemischen Eigenschaften nicht mehr so nahe mit dem Triacetonamin verwandt sei, als es die obigen Formeln erwarten liessen.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin, und zwar unter den verschiedensten Bedingungen zeigte die Base absolut keine Reaktion. Stets erhielt ich dieselbe unverändert zurück. Gegen Versuche, Blausäure anzulagern, eine Reaktion, die ebenso wie die Umsetzung mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen, wie Harries zeigte,[1] bei Acetonbasen glatt verläuft,[2] zeigte sie sich ebenfalls indifferent.

Erweckten schon diese Thatsachen Zweifel an den oben angeführten Formeln, so war es doch immerhin denkbar, dass bei der Formel II (siehe oben) der Ketoncharakter des Triacetonamins durch den Eintritt des eigentümlich brückenartig gebundenen Stickstoffs beeinflusst worden sei.

Ein weiteres Moment gegen beide Formeln ist in der Natur der beiden Stickstoffatome zu suchen, von denen nur das eine basischen Charakter hat und zwar den eines sekundären Amins. Denn nur eines der beiden Stickstoffatome bildet Salze. Übereinstimmend damit tritt bei der Acetylierung nur ein Acetylrest, und bei der Behandlung mit salpetriger Säure nur eine Nitrosogruppe in die Base ein, ferner verbindet sie sich mit nur einem

[1] Ber. 29, 251.

[2] D. R. P. 91 122 der chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering).

Molekül Jodmethyl zum Jodhydrat der entsprechenden tertiären Base nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{16}ON_2 + CH_3J = C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3HJ.$$

Die so erhaltene methylierte tertiäre Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$ schmilzt bei 104°.

Dass bei der methylierten Base der ursprünglich vorhandene Stickstoff methyliert, und nicht der bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Dibromtriacetonamin neu eingetretene, gelang dadurch nachzuweisen, dass an Stelle von Ammoniak Methylamin angewandt wurde, wobei die Reaktion folgendermassen verlief:

$$C_9H_{15}ONBr_2 + 3CH_3NH_2 = C_9H_{15}ON_2CH_3 + 2NH_2CH_3HBr.$$

Ich erhielt also hierbei eine Base, die die nämliche empirische Zusammensetzung besitzt, wie die durch Methylierung mittels Jodmethyl erhaltene, aber doch von ihr vollständig verschieden ist; denn sie schmilzt bei 78°, also um 26° niedriger und kristallisiert nicht wie ihr Isomeres in Blättchen, sondern in filzigen Nadeln. Auch unterscheidet sie sich in ihren Salzen von jener.

Hieraus folgt, dass bei der Methylierung mit Jodmethyl die Methylgruppe an den aus dem Triacetonamin übernommenen sekundären basischen Stickstoff eingetreten ist und in gleicher Weise in der neuen Base $C_9H_{16}ON_2$ funktioniert, als vordem im Triacetonamin.

War es nun leicht, den Basencharakter dieses Ammoniakrestes nachzuweisen, so misslangen auf der andern Seite alle Versuche, den des neueingetretenen Stickstoffs klarzulegen. Der Grund, weshalb letzterer keine basischen Eigenschaften besitzt, wurde mir durch eine zufällig gemachte Beobachtung klar.

Als ich nämlich versuchte, die durch Methylierung mit Jodmethyl erhaltene Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$ durch Kochen in Ligroïnlösung bei Gegenwart von festem Kali zu trocknen, schied sich bei dieser Operation ein weisses, unlösliches, hygroskopisches Pulver ab, welches wegen seiner Zersetzlichkeit zwar nicht analysiert werden konnte, das sich aber durch Wasser in Kalilauge

und methylierte Base zerlegte und sich dadurch als Kaliumsalz zu erkennen gab.

Der leichte Zerfall des Kaliumsalzes mit Wasser scheint dafür zu sprechen, dass das Kalium sich am Stickstoff befindet; denn es erinnert in seinem Verhalten sehr an das Pyrrolkalium oder an das Benzamidnatrium oder Acetamidnatrium, die ebenfalls beim Behandeln mit Wasser in Kalilauge und die betreffende Base zerfallen.[1]

Ist meine Annahme richtig, so ist der neu eingetretene Stickstoff saurer Natur, und daraus erklärt sich leicht, warum derselbe keine Salze bildet und auch nicht mit salpetriger Säure und Essigsäureanhydrid reagiert.

Die an der Hand von Reaktionen nachgewiesenen beiden Thatsachen, nämlich dass die Carbonylgruppe keinen Ketoncharakter mehr besitzt, und dass ferner der neu eingetretene Ammoniakrest saurer Natur ist, lässt darauf schliefsen, dass zwischen den beiden Gruppen eine Wechselwirkung vorliegt, wie sie uns in den Säureamiden entgegentritt.

In der That enthält die Base $C_9H_{16}ON_2$ die Gruppe $CO \cdot NH_2$. Denn wenn man dieselbe mit wässerigem Alkali kocht, oder besser noch mit rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) im Rohr auf 130° erhitzt, spaltet sie sich glatt in ein Molekül Ammoniak und eine ungesättigte Amidosäure resp. deren Chlorhydrat nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{16}ON_2 + H_2O + 2HCl = C_8H_{14}NCOOH \cdot HCl + NH_3 \cdot HCl.$$

Die Beziehungen der Base $C_9H_{16}ON_2$ und der Amidosäure $C_8H_{14}NCOOH$ verhalten sich wie die des Säureamids zur Säure.

Esterificiert man die Säure $C_8H_{14}N \cdot COOH$ und erhitzt den Ester mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man im Sinne folgender Gleichung:

$$C_8H_{14}NCO \cdot OC_2H_5 + NH_3(C_2H_5OH) = C_8H_{14}N \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5OH$$

in kleinen Mengen das zugehörige Säureamid, das mit aller Bestimmtheit als identisch erkannt wurde mit der Base, die aus Ammoniak und Dibromtriacetonamin entsteht.

[1] Curtius, Ber. 23, 3037.

Also ist die Base $C_9H_{16}ON_2$ das zu der Säure $C_8H_{14}N \cdot COOH$ gehörige Säureamid $C_8H_{14}NCO \cdot NH_2$.

Die Reduktion des Dibromtriacetonamin mit Zink und Eisessig zu Triacetonamin, und die zur sichern Identifizierung des letztern vorgenommene Überführung in Alkamin und weiter in Oxim (nach Harries) lassen mich mit Bestimmtheit annehmen, dass die Aufspaltung, die man nach obigen Thatsachen anzunehmen gezwungen ist, erst bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin vor sich gegangen ist.

Zu entscheiden bleibt noch die Art der Aufspaltung, d. h. es handelt sich darum, ob eine offene Kette entstanden, oder der Triacetonaminring unter Ausschaltung der Carbonylgruppe in einen Fünfring übergegangen ist. Auch dies war leicht zu ermitteln.

Die Base $C_9H_{16}ON_2$ sowie die Säure $C_8H_{14}N \cdot COOH$ entfärben sofort Permanganatlösung in schwach schwefelsaurer Lösung. Es ist dies die Reaktion von Baeyer auf doppelte Bindung; welch letztere auch noch erwiesen wurde durch Überführung der Base vermittelst Reduktion mit Natriumamalgam in eine um zwei Wasserstoffatome reichere, gegen Permanganat beständige Verbindung, deren Bildung nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_8H_{14}N \cdot CO \cdot NH_2 + 2H = C_8H_{16}N \cdot CO \cdot NH_2.$$

Die doppelte Bindung besteht nun mit ziemlicher Sicherheit zwischen den beiden β-Kohlenstoffatomen des Triacetonamins, da nur diese Wasserstoff enthalten, der in Verbindung mit den Bromatomen als Bromwasserstoff austreten kann.

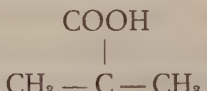
Es ist andererseits ganz ausgeschlossen, dass sich die doppelte Bindung zwischen einem Stickstoff- und Kohlenstoffatom befindet, denn das eine derselben ist sekundär, und das andere bildet das Säureamid, wie oben nachgewiesen wurde.

Auch ist es ganz unwahrscheinlich, dass eines der α-Kohlenstoffatome doppelt gebunden ist. Denn da beide zwei Methylgruppen enthalten, so hätte eine doppelte Bindung nur unter Abspaltung einer Methylgruppe stattfinden können, wodurch

aber der Kohlenstoffgehalt der neuen Base hätte verringert werden müssen, während die Analyse mit Sicherheit das Gegenteil bewies.

Die Bildung einer ungesättigten Bindung an den α-Kohlenstoffatomen ist überhaupt ganz unwahrscheinlich, weil sich erfahrungsgemäss die im hydrierten Ring befindliche Gruppe:

durch ausserordentliche Beständigkeit auszeichnet. Als Beleg hierfür möchte ich anführen, dass sich die nämliche im Kampfer befindliche Gruppe fast in allen Oxydations- und Spaltungsprodukten wieder unverändert vorfindet, während sämtliche andere Gruppen im Kampfer durch Oxydation zerstört werden, so dass man als einfachstes die Gruppe noch enthaltendes Oxydationsprodukt die Isobuttersäure erhält:



wie Bredt gezeigt hat.[1]

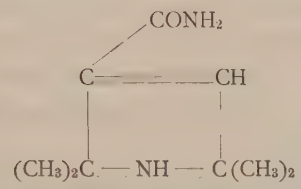
Zum Schlusse dieser theoretischen Betrachtung, von der ich wohl annehmen darf, dass die einzelnen Vorgänge bei der Überführung des Triacetonamins in die Base $C_8H_{14}N \cdot CO \cdot NH_2$ über das Dibromid genügend beleuchtet und erörtert sind, will ich die wichtigsten Punkte kurz rekapitulieren, um dann eine definitive Konstitution des von mir zu untersuchenden Körpers aufzustellen.

1. Die sekundäre Amingruppe des Triacetonamins ist an die Base $C_8H_{14}N \cdot CO \cdot NH_2$ unverändert übergegangen.
2. Die in γ-Stellung befindliche Carbonylgruppe ist durch Aufspaltung und Bindung an den neueingetretenen Ammoniakrest zur Säureamidgruppe geworden.
3. Die β-Kohlenstoffatome sind untereinander doppelt gebunden.

[1] Ber. 26, 3047.

4. Die durch Methylgruppen voll besetzten α-Kohlenstoffatome sind jedenfalls unverändert geblieben.

Im Anschluss an diese Thatsachen ist nur folgende Konstitutionsformel für die Base $C_8H_{14}NCONH_2$ möglich:

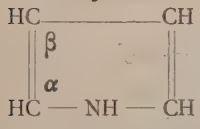


und danach wäre dieselbe ein:

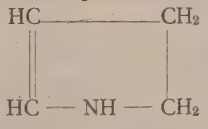
α-Tetramethyl-β-Pyrrolincarbonsäureamid.

Der Base liegt ein stickstoffhaltiger Fünfring zu Grunde, der in der Litteratur Pyrrolinring[1] bezeichnet wird und der in der Mitte steht zwischen dem Pyrrol und dem ganz hydrierten Pyrrolidin. Es sind dies folgende drei Formeln:

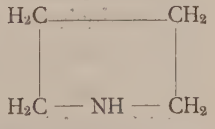
I. Pyrrol.



II. Pyrrolin.



III. Pyrrolidin.

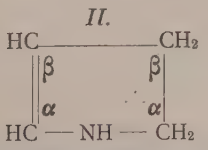


In diesem (Formel II) allein bekannten Pyrrolin steht die Doppelbindung in α, β-Stellung. Theoretisch sind noch zwei andere Grundtypen möglich, die sich durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden, je nachdem sich die doppelte Bindung zwischen Stickstoff- und α-Kohlenstoffatom, oder α, β- oder β, β-Kohlenstoffatom befindet. Der von mir erhaltene Pyrrolinabkömmling leitet sich von der dritten der drei angeführten Formeln ab.

Die drei theoretisch möglichen Pyrrolinformeln sind:

I.

II.



III.

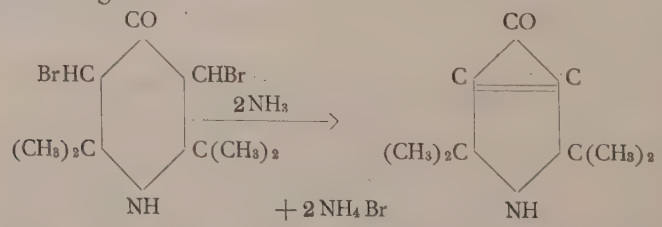
[1] G. L. Ciamician und M. Dennstedt. Ber. 16, 1536.

Die Bildung des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids ist durch eine sehr sonderbare Reaktion aus dem Dibromtriacetonamin entstanden, und ist man genötigt, zur Erklärung derselben einige Zwischenprodukte anzunehmen, die zu isolieren mir nicht gelungen ist. Jedenfalls hat zunächst die Abspaltung von Bromwasserstoff stattgefunden, und ist dadurch die doppelte Bindung an den beiden β, β-Kohlenstoffatomen entstanden.

Ich nehme an, dass dem Dibromtriacetonamin die symmetrische Formel zukommt, weil es

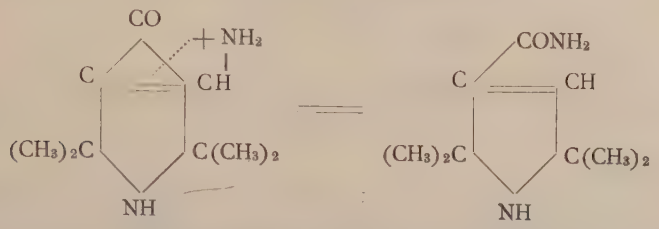
1. von vornherein wahrscheinlich ist, dass sich bei der Bromierung die beiden Bromatome symmetrisch zur CO-Gruppe auf die beiden CH_2-Gruppen verteilt haben,
2. weil das Dibromtriacetonamin, wie die α-monohalogensubstituierte Ketone z. B. Bromaceton: $CH_2Cl — CO — CH_3$, die Halogenwasserstoffester der α-Ketole von dem Typus: — CO — CH · OH —, zu denen beispielsweise die Ketosen gehören, Fehling'sche Lösung reduzieren, und
3. erklärt sich aus der symmetrischen Formel die zweimalige Abspaltung von Bromwasserstoff am besten.

Nehme ich aus den soeben angeführten Gründen für das Dibromtriacetonamin die symmetrische Formel an, so findet zunächst bei der Bildung des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids durch Einwirkung von Ammoniak auf das Dibromid die Abspaltung von Bromwasserstoff statt, wobei sich die doppelte Bindung zwischen den β, β-Kohlenstoffatomen bildet nach folgender Gleichung:

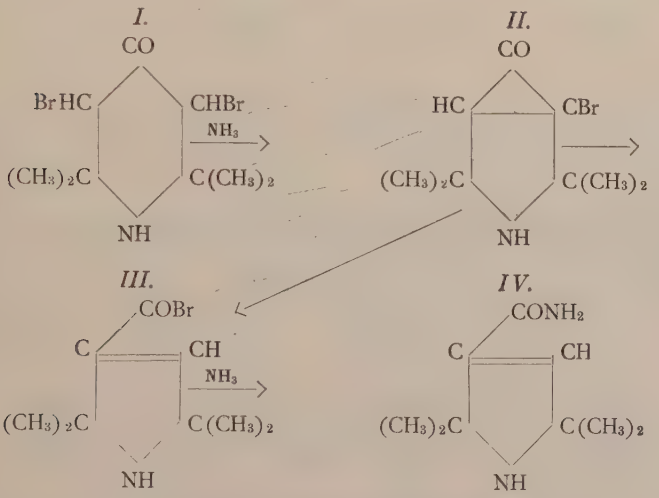


Es ist nun denkbar, dass durch weitere Einwirkung von Ammoniak der so entstandene ungesättigte Ketotrimethylenring

aufgespalten wird, indem sich an denselben Ammoniak anlagert, wie es folgende Gleichung erläutert:



Diese unvorhergesehene Bildung des Säureamids erscheint immerhin eigentümlich und findet vielleicht besser in folgendem Formelnschema eine Erklärung.

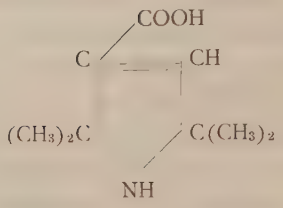


Da indessen, wie oben schon erwähnt wurde, keines der angeführten Zwischenprodukte gefasst wurde, so lässt sich eine Entscheidung zwischen den angeführten Reaktionsgleichungen, die möglicherweise auch ganz anders verlaufen sind, nicht treffen.

Die Säure, die, wie oben gezeigt wurde, durch Spaltung aus dem Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid erhalten wurde, ist nunmehr als:

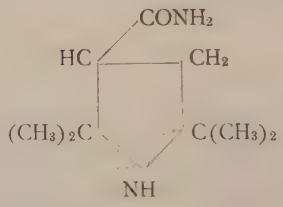
Tetramethylpyrrolincarbonsäure

von der Zusammensetzung:

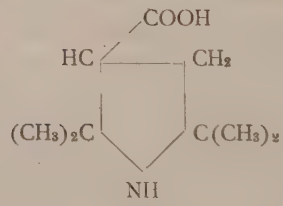


anzusehen.

Die bei der Reduktion des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids entstehende, um zwei Wasserstoff reichere Base $C_8H_{16}N \cdot CO \cdot NH_2$, von der bereits früher die Rede war, besitzt demnach die Formel:

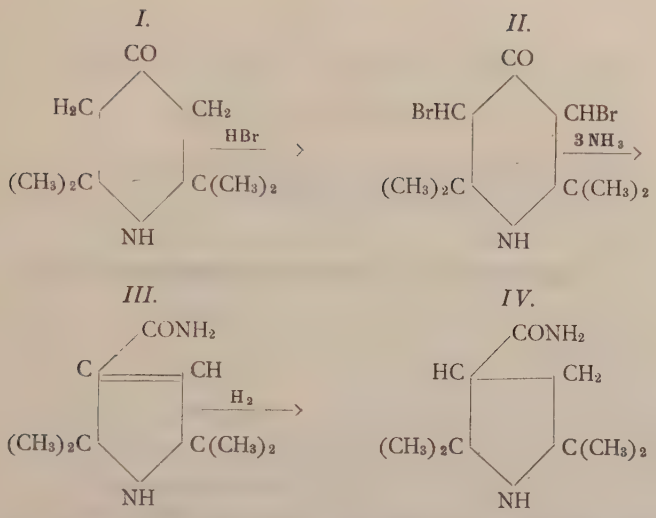


und ist das Amid der Tetramethylpyrrolidincarbonsäure von der Formel:

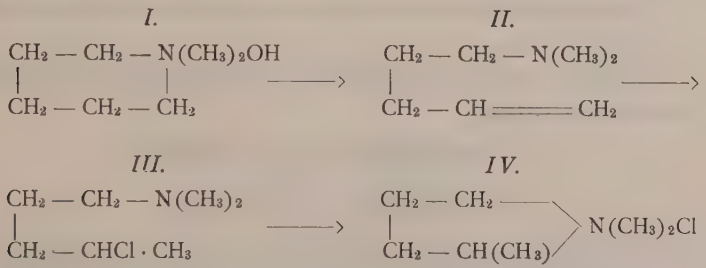


welch letztere bis jetzt noch nicht dargestellt ist.

Durch die Überführung des Triacetonamins über das Dibromtriacetonamin und Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid in das Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid ist eine Umwandlung eines Derivates des Piperidins in ein Derivat des Pyrrolidins, also die Umwandlung eines stickstoffhaltigen Sechsringes in einen Fünfring bewerkstelligt:



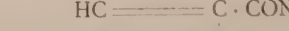
Auf einem ganz andern Wege ist eine Umwandlung des Piperidins in ein Pyrrolidinderivat von Merling[1] bewirkt worden. Durch erschöpfende Methylierung des Piperidins nach A. W. von Hofmann führt er dasselbe in das Butallylcarbindimethylamin über, dessen salzsaures Additionsprodukt sich leicht in das Chlormethylat des *n*, α-Dimethylpyrrolidins umlagert, und zwar nach folgenden Gleichungen:



[1] A. 264, 310; 278, 1.

Experimenteller Teil.

α-Tetramethyl-β-Pyrrolincarbonsäureamid.



$(CH_3)_2C - NH - C(CH_3)_2$

Das Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid, das bereits von Pauly dargestellt, analysiert und unter dem Namen Iminotriacetonamin veröffentlicht wurde,[1] bildet das Ausgangsmaterial für vorliegende Arbeit. Zu seiner Darstellungsmethode aus Dibromtriacetonamin habe ich hinzuzufügen, dass sich die Ausbeute um einige Procente steigert, wenn man statt der 10fachen Menge der Theorie nur die 2fache von 29 % wässerigem Ammoniak auf das Dibromid einwirken lässt.

Trotzdem von der Base bereits eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht war, wiederholte ich dieselbe und zwar nach der Siedepunktsmethode.

Das Resultat ergab wiederum die einfache Molekulargrösse der Base.

0,2102 gr Substanz erhöhten den Siedepunkt von 25,30 gr Benzol um 0,132°.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_9H_{16}ON_2$	
M = 168	169,4

Der Körper entfärbt entsprechend seiner ungesättigten Natur sofort Permanganatlösung in verd. schwefelsaurer Lösung; nach der Reaktion von A. v. Baeyer.

[1] Ber. 31, 669.

Untersuchungen über die Natur der Carbonyl-Gruppe.

Um mich zu vergewissern, ob bei der Überführung des bromwasserstoffsauren Dibromtriacetonamins vermittelst Ammoniak in eine neue Base, die Ketogruppe noch vorhanden wäre, oder, ob sich mit anderen Worten, statt der Spaltung in ein Säureamid Iminotriacetonamin gebildet hätte, versuchte ich zunächst zur Charakterisierung der Ketogruppe ein Oxim darzustellen. Ich löste 5 gr der Base in 10 cm^3 Wasser und setzte die berechnete Menge (2,5 gr) von salzsaurem Hydroxylamin zu. Trotzdem ich nun die Lösung im Einschmelzrohr über 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzte, trat keine Reaktion ein.

Dasselbe negative Resultat ergab sich bei dem Versuch mit der berechneten Menge von freiem Hydroxylamin, was mir der Schmelzpunkt des unverändert zurückgewonnenen Ausgangsmaterials bestätigte.

Die Darstellung eines Hydrazons oder eine Blausäureanlagerung waren von demselben negativen Erfolge begleitet.

Die Addition von Cyanwasserstoff wurde in der Weise vorgenommen, dass ich auf ein Molekül durch HCl genau neutralisierte Base ein Molekül KCN sowohl in der Kälte wie in der Wärme einwirken liess. Der Versuch wurde analog der Blausäureanlagerung an cyclische Acetonbasen vorgenommen.

Mono-Acetylverbindung.

$C_8H_{13}CONH_2 \cdot N \cdot C_2H_3O$.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurden 2 gr des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids mit 8 gr Essigsäureanhydrid in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen 3 Minuten gekocht. In der Kälte schied sich ein Acetylprodukt ab, welches aus wenig Eisessig umkristallisiert wurde und unter Zusetzen von absolutem Äther in Kristallwarzen, deren Schmelzpunkt bei 256°—256,5° liegt, sich ausschied.

Die Elementaranalyse des bei 140° getrockneten Produkts ergab folgende Resultate:

1. 0,1725 gr Substanz gaben 0,3968 gr CO_2 und 0,1354 gr H_2O;
2. 0,1637 gr Substanz lieferten bei 15° C. und 746 mm Barometerstand 19 cm³ N.

Berechnet für:	*Gefunden:*	
$C_{11}H_{18}O_2N_2$	I.	II.
C = 62,85 %	62,73 %	—
H = 8,57 %	8,71 %	—
N = 13,33 %	—	13,33 %

Mono-Nitrosamin.

$C_8H_{13} \cdot CONH_2 \cdot N \cdot NO$.

2 gr des Säureamids wurden in 4 cm³ Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Zu dieser Lösung setzte ich die berechnete Menge Natriumnitrit, und zwar 1 gr in 2 cm³ Wasser gelöst. Die Nitrosoverbindung fiel in der Kälte aus und wurde aus Aceton umkristallisiert. Ich erhielt den Körper in feinen weissen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 201° liegt. Zur Analyse wurde das Produkt eine Stunde bei 140° getrocknet.

0,1620 gr Substanz lieferten bei 23° C. und 738 mm Luftdruck 32 cm³ N.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_9H_{15}O_2N_3$	
N = 21,32 %	21,55 %

Perbromid des Säureamids.

$C_8H_{13} \cdot CO \cdot NH_2 \cdot N \cdot HBr \cdot Br_2$.

Zum Nachweis der Doppelbindung liess ich auf das Bromhydrat des Säureamids Brom einwirken. Es lagerte sich indessen nicht Brom an die Doppelbindung, sondern es bildete sich ein äusserst beständiges Perbromid.

Zu seiner Darstellung löste ich 2 gr des Säureamids in 48 % Bromwasserstoffsäure, kühlte die Lösung stark ab und liess aus dem Tropftrichter 1,5 gr Brom, in 2 gr Bromkali und 6 cm^3 Wasser gelöst, langsam zufliessen. Das Perbromid schied sich gleich ab und kristallisierte aus Eisessig in dünnen, orangerot gefärbten Tafeln und Blättern von dem Schmelzpunkt 201°.

Die Substanz ist im Gegensatz zu andern Perbromiden sehr beständig, da sie erst bei längerem Erhitzen auf 120° Brom verliert, ohne dabei ihre beiden Bromatome an die Doppelbindung zu verschieben, wie dies von Samtleben im hiesigen Laboratorium bei dem Perbromid des Triacetoninbromhydrates beobachtet wurde.[1]

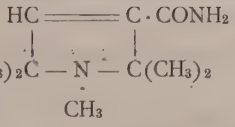
Dagegen verliert das Perbromid, wie alle übrigen, beim Kochen mit Wasser sein Brom unter Regeneration des Ausgangskörpers, dessen Bromhydrat von dem Schmelzpunkt 293°, auch bei längerem Erhitzen des trockenen Perbromids bei 120° zurückerhalten wird. Durch Brom war also in diesem Falle die ungesättigte Bindung nicht nachweisbar.

Zur Analyse wurde das Perbromid im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1195 gr Sbst.: 0,1658 gr AgBr.

$C_9H_{16}ON_2, HBr, Br_2$. Ber. Br 58,68. Gef. Br 59,04.

N-Methyl-Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid.



Jodhydrat.

$C_8H_{13} \cdot CO \cdot NH_2 \cdot N \cdot CH_3 \cdot HJ$.

15 gr des Säureamids wurden in 45 cm^3 Methylalkohol gelöst und zu der Lösung 16 gr Methyljodid zugegeben. Nach 10- bis 14tägigem Stehen wurde der Methylalkohol abdestilliert und das

[1] Ber. 32, 667.

jodwasserstoffsaure Salz der methylierten Base durch Zusatz von Essigäther aus dem öligen Rückstand kristallinisch gefällt.

In einem Gemisch von Methylalkohol und Essigäther wurde das Salz gelöst, und kristallisirte unter Zusatz von überschüssigem Essigäther in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 221 bis 222° aus. Zur Jodbestimmung wurde das Salz eine Stunde bei 110° getrocknet, wobei es sich ein wenig gelb färbte.

0,2602 gr Substanz lieferten 0,1959 gr Ag J = 0,1059 gr J.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_{10} H_{18} ON_2 J$	
J = 40,96 %	40,69 %.

Freie methylierte Base.

Zur Abscheidung der freien Base wurde das Jodhydrat in Wasser gelöst und in die Lösung festes Kali eingetragen. Die Base ist sehr leicht löslich in heissem Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht löslich in Ligroïn und zwar löst sich 1 gr in 5 cm^3 Ligroïn. Aus letzterem kristallisierte die Base in rautenförmigen, schuppigen Tafeln von dem Schmelzpunkt 104°.

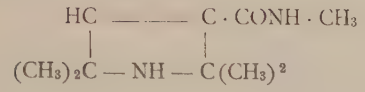
Um den Körper zur Analyse völlig wasserfrei zu erhalten, wurde derselbe stundenlang in Ligroïn über Stangenkali und Baryumoxyd gekocht, mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und vor der Analyse auf 90 bis 95° erwärmt.

1. 0,0545 gr Substanz gaben 0,1307 gr CO_2 und 0,0506 gr H_2O.
2. 0,0424 gr Substanz lieferten 0,1021 gr CO_2 und 0,0396 gr H_2O.

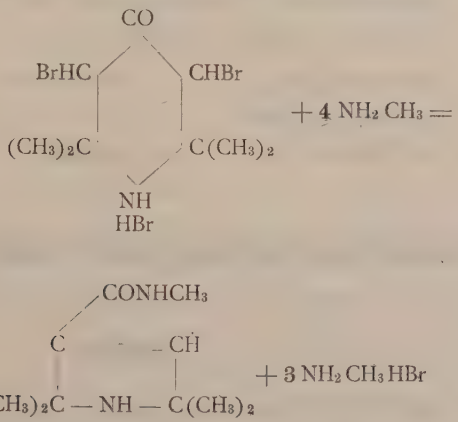
Berechnet für:	*Gefunden:*	
$C_{10} H_{18} ON_2$	I.	II.
C = 65,93 %	65,40 %	65,67 %
H = 9,89 %	10,31 %	10,37 %.

Ich stellte ausserdem das Gold- und Platinsalz der Base dar, liess dieselben aber unberücksichtigt wegen ihrer allzu leichten Löslichkeit.

Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid.



Lässt man auf Dibromtriacetonamin an Stelle von Ammoniak Methylamin einwirken, so erhält man eine Base, die der im vorigen Abschnitt beschriebenen Base isomer ist. Dieselbe entsteht aus dem Dibromtriacetonamin analog der Umsetzung von Ammoniak mit Dibromtriacetonamin nach der Gleichung:



Es wurden 30 gr Dibromtriacetonamin in 20 gr einer 33 % wässerigen Lösung von Methylamin gelöst. Durch Alkali schied sich ein in der Kälte allmählich erstarrendes Öl ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung blieb ein Öl zurück, das beim Reiben mit Petroläther vollständig kristallinisch erstarrte. Die Base ist in Wasser, Alkohol und warmem Äther sehr leicht löslich. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther kristallisierte dieselbe in feinen Nadeln, die bei 66 bis 67° unter vorhergehendem Sintern schmelzen.

Destilliert man sie mehrfach in Vacuum, so verliert dieselbe Wasser und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 78°.

Goldsalz.

$C_8H_{14}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 HCl \cdot AuCl_3$.

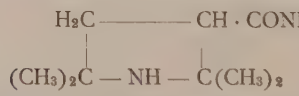
Da die Base selbst schwierig analysenrein zu erhalten war, analysierte ich ihr Goldsalz.

2 gr der Base wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst, und dem salzsauren Salz etwa 4 cm^3 einer Goldchloridlösung (1 : 5) zugesetzt. Das Goldsalz, welches sich sofort in feinen, goldgelben, kristallwasserhaltigen Nadeln abschied, wurde viermal aus heissem Wasser umkristallisiert. Im Vacuum über Schwefelsäure verwittert es unter Wasserverlust und zeigt in wasserfreiem Zustand den Schmelzpunkt 190°. Zur Analyse wurde es noch zwei Tage im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1857 gr Substanz lieferten 0,0695 gr Au.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_{10}H_{18}ON_2 HCl AuCl_3$	
Au = 37,77 %	37,42 %.

Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid.



Das Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid geht bei der Reduktion in das um zwei Wasserstoffatome reichere Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid über.

Zur Reduktion verfuhr ich folgendermassen:

In die schwach salzsaure, auf 0° abgekühlte Lösung von 30 gr Base wurden 900 gr $2^1/_2$ prozentiges Natriumamalgam entsprechend 0,9 gr H ($2^1/_2$ fache Menge der Theorie) unter stetem Rühren vermittelst Turbine im Verlauf von etwa drei Stunden eingetragen.

Die Lösung wurde während der Reduktion unter stetem Zusatz von kleinen Mengen Säure schwach sauer gehalten. Nach Eintragen von festem Kali fällt das Reduktionsprodukt in feinen, weissen Nädelchen aus, wobei sich ein charakteristischer, an

rohe zerriebene Kartoffeln erinnernder Geruch entwickelt. Die Reindarstellung der neuen Base bereitete mir grosse Schwierigkeiten, da sie trotz wiederholtem Umkristallisieren aus Toluol, Benzol, Ligroïn, Aceton, trotz fraktionierter Kristallisation, trotz Abscheiden der Base aus ihren salzsauren und jodwasserstoffsauren Salzen und darauffolgendem Umkristallisieren, keinen glatten Schmelzpunkt ergab, sondern stets bei 116° sinterte und bei 121° schmolz. Es beruht dies auf einem Wassergehalt, der nicht konstant war, sondern je nach der Behandlung der Base wechselte, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

Es berechnen sich:

C = 63,52 % H = 10,58 %

Gefunden wurden:

C = 54,57 %	H = 10,39 %
C = 54,14 %	H = 10,98 %
C = 54,80 %	H = 10,91 %
C = 55,19 %	H = 10,78 %

Erst als ich die Base auf 150 bis 200° erhitzte, entwich der Rest an Wasser, und nachdem ich dieselbe dreimal in Vacuum destilliert hatte, mit Hilfe eines Anschütz'schen Fraktionierkolbens für feste Köper, ging sie unter einem Druck von 15 mm konstant von 157 bis 159,5° (unkorrigiert) über (Badetemperatur 178 bis 185°).

Nun wurde die Base aus trockenem Toluol umkristallisiert, und zeigte den konstanten Schmelzpunkt 129 bis 130°.

Die ½ Stunde bei 105° getrocknete Base ergab folgende Zahlen:

1. 0,3898 gr Substanz lieferten 0,9006 gr CO_2 und 0,3818 gr H_2O.
2. 0,1906 gr Substanz gaben 0,4428 gr CO_2 und 0,1868 gr H_2O.

Berechnet für:	*Gefunden:*	
$C_9H_{18}ON_2$	I.	II.
C = 63,52 %	63,01 %	63,36 %
H = 10,58 %	10,88 %	10,89 %.

Bromhydrat.

$C_8H_{16}N \cdot CONH_2 \cdot HBr$.

2 bis 3 gr Base wurden in wenig 48 % Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung unter Zusatz von Alkohol einige Minuten erhitzt. Unter allmählichem Hinzufügen von Äther kristallisierte das bromwasserstoffsaure Salz in kleinen, glänzenden Kristallen aus, die mehrfach mit Äther ausgewaschen und schliesslich im Vacuum getrocknet wurden. Um das Salz analysenrein zu erhalten, wurde es zwei Stunden bei 120° getrocknet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 256°.

0,2272 gr Substanz ergaben 0,1706 gr AgBr = 0,0727 gr Br.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_9H_{18}ON_2HBr$	
Br = 31,87 %	31,99 %.

Goldsalz.

$C_8H_{16}N \cdot CONH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

2 bis 3 gr der Base wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und vermitteslt Goldchloridlösung (1 : 5) das Goldsalz aus der salzsauren Lösung ausgefällt.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, wohingegen es sich in heissem in dem Verhältnis 1 : 2 löst. Es kristallisiert in schönen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 210° liegt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren war der Körper analysenrein.

1. 0,1666 gr Substanz lieferten
   0,1309 gr CO_2 und 0,0563 gr H_2O.
2. 0,2032 gr Substanz gaben bei 17° C. und 734 mm Barometerstand: 10 cm^3 N.
3. 0,2119 gr Substanz lieferten 0,0819 gr Au.

Berechnet für:	*Gefunden:*		
$C_9H_{18}ON_2HClAuCl_3$	I.	II.	III.
C = 21,17 %	21,11 %	—	—
H = 3,72 %	3,75 %	—	—
N = 5,49 %	—	5,51 %	—
Au = 38,63 %	—	—	38,65 %

Salzsaures Salz.

$C_8 H_{16} N \cdot CONH_2 \cdot HCl.$

Leitet man in eine alkoholische Lösung der Base gasförmige Salzsäure, so fällt das salzsaure Salz als weisse Kristallmasse aus. Letzteres ist schwer von der anhaftenden Salzsäure zu befreien und wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Platindoppelsalz.

$[C_9 H_{18} N_2 OHCl]_2 Pt Cl_4.$

Das Salz scheidet sich in Form von orangefarbenen, rhombischen Täfelchen aus, wenn man die mit Platinchlorid versetzte alkoholische Lösung des salzsauren Salzes im Vacuum eindampft.

Beim Kochen spaltet sich leicht Platinsalmiak ab. In Wasser löst sich der Körper ziemlich leicht. Zur Analyse wurde das Platinsalz mehrfach mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Trockenschrank mehrere Stunden bei 105° getrocknet.

Der Schmelzpunkt liegt über 200°.

0,3242 gr Substanz ergaben 0,0838 gr Pt.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$[C_9 H_{18} ON_2 HCl]_2 Pt Cl_4$	
$Pt = 25{,}90\,\%$	25,85 %.

Pikrat.

$C_8 H_{16} N \cdot CONH_2 \cdot C_6 H_2 (OH)(NO_2)_3.$

4 gr reine Pikrinsäure wurden in heissem Alkohol gelöst (konzentrierte Lösung) und eine heisse wässerige, konzentrierte Lösung von 4 gr Base zugegeben. Das Gemisch wurde einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann erkalten gelassen, wobei das Pikrat in gelben, glänzenden Prismen, von dem Schmelzpunkt 189°, ausfiel. Zur Analyse mehrere Male aus heissem Wasser umkristallisiert, ergaben:

0,1354 gr Substanz bei 15° C und 742 mm Barometerstand 20 cm^3 N.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_{15} O_8 N_5 H_{21}$	
$N = 16{,}86\,\%$	16,86 %

Nitrosamin.

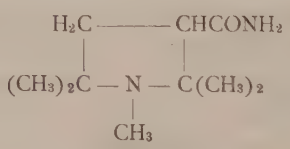
$C_8H_{15} \cdot CONH_2 \cdot N \cdot NO.$

1 gr der Base löste ich in wenig Wasser und säuerte schwach an. Nachdem die berechnete Menge Natriumnitrit, nämlich 0,36 gr, zugegeben, schied sich nach kurzem Aufkochen die Nitrosoverbindung in feinen weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser (Löslichkeit 0,5 gr in 15 cm^3 H_2O) bei 229° lag.

0,104 gr gaben bei 14° C und 736 mm Barometerstand 19,60 cm^3 N.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_9H_{17}O_2N_3$	
N = 21,10 %	21,44 %.

N-Methyl-Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid.



Jodhydrat.

$C_8H_{15} \cdot CONH_2 \cdot NCH_3 \cdot HJ.$

Löst man 15 gr des reduzierten Säureamids in 45 cm^3 Methylalkohol und fügt die berechnete Menge Jodmethyl, etwa 15 gr hinzu, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein Teil des jodwasserstoffsauren Salzes der Base aus. Diese Erscheinung ist gerade entgegengesetzt der bei der Methylierung des nicht reduzierten Säureamids, dessen Jodmethylat sehr leicht löslich in Alkohol ist und sich infolgedessen selbst nach dem Abdestillieren des Alkohols nicht ausscheidet.

Lässt man das Gemisch etwa 8 bis 10 Tage stehen, so beträgt die Ausbeute an jodwasserstoffsaurem Salz der reduzierten

Base annähernd 90 % der Theorie. Da das Salz in Alkohol schwer löslich, in Wasser ziemlich löslich ist, wurde dasselbe aus einem Gemisch von 25 cm^3 absoluten Alkohol und 2 cm^3 Wasser mehrere Male umkristallisiert. Das Salz kristallisiert in Prismen, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

Bei einer Jodbestimmung gaben:

0,2778 gr Substanz 0,21015 gr AgJ = 0,1136 gr J.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_{10}H_{20}ON_2HJ$	
J = 40,70 %	40,83 %.

Freie, reduzierte, methylierte Base.

Aus der wässerigen Lösung von 20 gr des jodwasserstoffsauren Salzes schied ich die freie Base mit festem Kali ab. Dieselbe ist in Ligroïn schwerer, in Aceton leichter löslich. Aus Aceton kristallisierte sie in feinen Nadeln von dem Schmelzpunkt 142° unter vorhergehendem Sintern. Auch diese Base bereitete mir gerade wie die nicht methylierte, reduzierte grosse Schwierigkeit, bis ich dieselbe analysenrein nennen konnte. Häufiges Umkristallisieren nicht nur aus Aceton, sondern aus Ligroïn und Benzol, sowie tagelanges Stehenlassen im Vacuum und darauffolgendes Trocknen bei 105 bis 110° führten nicht zu stimmenden Analysen.

Die Elementaranalysen der scheinbar wasserfreien Base wichen bis zu 10 % C von der Theorie ab, wohingegen die Differenz an % H nicht zu gross war. Statt 65,22 % C und 10,86 % H fand ich einmal 57,45 % C und 11,1 % H, ein anderes Mal 55,19 % C und 10,78 % H, ein drittes Mal 54,15 % C und 10,98 % H. Kurz je nach der Behandlung des Körpers wechselte der Prozentgehalt an C und H.

Da es mir nun auf dem Wege der Kristallisation nicht möglich war, stimmende Resultate zu erhalten, versuchte ich die Vacuum-Destillation. Beim Schmelzen der Base unter gewöhnlichem Druck entwichen bei 130 bis 150° reichlich Wasserdämpfe. Bei 11 mm Druck und 180° Badtemperatur gingen bei

einer innern Temperatur von 160° die ersten Anteile, und bei 165 bis 167° die Hauptmenge über. Ich wiederholte die Destillation bei konstantem Druck und konstanter Temperatur dreimal und trug die geschmolzene Base in heisses Benzol ein, aus welchem sie bald auskristallisierte. Im Vacuum liess ich den Körper 4 bis 6 Tage stehen und trocknete ihn direkt vor der Analyse eine Viertelstunde auf 105 bis 110°. Sein Schmelzpunkt betrug jetzt 142 bis 144° ohne voraufgehendes Sintern.

1. 0,1824 gr Substanz lieferten
   0,4336 gr CO_2 und 0,1836 gr H_2O.
2. 0,1388 gr Substanz ergaben bei 25° C und 746 mm Barometerstand 19,4 cm^3 N.

Berechnet für:	*Gefunden:*	
$C_{10}H_{20}ON_2$	I.	II.
C = 65,22 %	64,83 %	—
H = 10,86 %	11,18 %	—
N = 15,21 %	—	15,30 %

Pikrat.

$$C_8H_{15} \cdot CONH_2 \cdot NCH_3 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3.$$

Zur Darstellung des Pikrats löste ich 2 gr Base in wenig heissem Wasser auf und setzte eine heisse konzentrierte alkoholische Lösung von 2,4 gr reiner Pikrinsäure zu. Nach einiger Zeit schied sich das Pikrat aus. Aus heissem Wasser mehrere Male umkristallisiert, erhielt ich dasselbe in haarfeinen Nädelchen von dem Schmelzpunkt 160°.

0,1075 gr Substanz lieferten bei 22° C und 746 mm Barometerstand 16,8 cm^3 N.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_{16}H_{23}O_8N_5$	
N = 16,95 %	17,10 %.

Goldsalz.

$C_8H_{15} \cdot CONH_2 \cdot NCH_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Das Goldsalz der Base, welches sich aus der salzsauren Lösung mit Goldchlorid abschied und aus heissem Wasser in quadratischen Täfelchen auskristallisierte, hatte seinen Schmelzpunkt bei 172°. Wegen seiner zu grossen Zersetzlichkeit, bei der dasselbe nämlich metallisches Gold abschied, unterliess ich seine Analysierung.

Platinsalz.

$[C_8H_{15} \cdot CONH_2 \cdot NCH_3 \cdot HCl]_2 PtCl_4$.

Das Platinsalz scheidet sich in kurzen braunen, prismatischen Stäbchen ab beim Versetzen einer nicht zu konzentrierten, salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 227°. Wegen der allzugrossen Zersetzlichkeit des Körpers unterblieb auch hier seine Analysierung.

Salzsaures Salz.

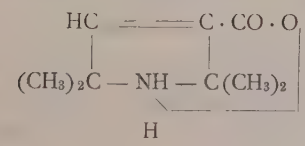
$C_8H_{15} \cdot CONH_2 \cdot N \cdot CH_3 HCl$.

Löst man die Base in Salzsäure und dampft die Lösung ein, so scheidet sich das salzsaure Salz in feinen weissen Nadeln ab.

Acetylierungs-Versuch.

Ein Versuch, die methylierte Base mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, war von negativem Erfolge begleitet. Es ergab sich aus dem Schmelzpunkt, der bei 142 bis 144° lag, dass ich unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Tetramethylpyrrolincarbonsäure.



Chlorhydrat.

$C_8H_{14}N \cdot COOH \cdot HCl + 2\,H_2O$.

Zur Darstellung des Chlorhydrates löste ich 20 gr des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids in 50 cm^3 rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und erhitzte die Lösung 3 Std. im eingeschlossenen Rohr auf 130°.

Nach dem Erkalten war der ganze Inhalt des Rohres zu einem dichten Brei von feinen Nadeln erstarrt, welcher ausser dem sich nebenher bildenden Chlorammonium das salzsaure Salz der Säure darstellte. An Chlorhydrat der Säure plus Salmiak erhielt ich im ganzen 28,7 gr. Zieht man hiervon die theoretische Menge von Salmiak, die sich bei der Reaktion bildet, ab, so berechnet sich die Ausbeute an Säure auf 93%. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält man das Chlorhydrat der Säure in kleinen sechsseitigen glasglänzenden Kristallen, die zwei Moleküle Kristallwasser enthalten.

Zunächst machte ich eine Kristallwasserbestimmung:

1. 0,146 gr fein pulverisierter Substanz nahmen nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen bei 105 bis 110° auf dem Toluolbad um 0,0124 gr ab,
2. nach einer weiteren Viertelstunde um 0,0216 gr, von da ab blieb das Gewicht konstant.

Berechnet für:	*Gefunden:*	
$C_8H_{14}N \cdot COOH \cdot HCl + 2\,H_2O$	I.	II.
$H_2O = 14{,}90\%$	14,66%	14,79%

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz bei 105° entwässert und getrocknet. Es lieferten dann:

0,2502 gr Substanz 0,1744 gr $AgCl = 0{,}04314$ Cl.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_8H_{14}N \cdot COOH \cdot HCl$	
$Cl = 17{,}27\%$	17,24%.

Goldsalz.

$C_8H_{14}N \cdot COOH \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$.

2 gr des salzsauren Salzes des Säureamids wurden in wenig heissem Wasser gelöst und zu der wässerigen Lösung die berechnete Menge der Goldchloridlösung (1 : 5) hinzugefügt. Nach dem Erkalten schied sich das Goldsalz in aneinander gelagerten Büscheln goldgelber Nadeln aus. Mehrere Male aus heissem Wasser umkristallisiert und im Exsiccator getrocknet, zeigt das Goldsalz keinen konstanten Schmelzpunkt, sondern fängt bereits bei über 140° an zu sintern und schmilzt schliesslich bei 185°. Da ich von reiner Säure ausging und das Goldsalz infolgedessen auch rein war, so führe ich dieses unscharfe Schmelzen des Salzes auf einen Gehalt von Kristallwasser zurück. Der bei der Analyse gefundene Goldgehalt stimmt genau auf ein Salz mit einem Molekül Kristallwasser.

0,0888 gr Substanz lieferten 0,0331 gr Au.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_8H_{14}N \cdot COOH \cdot HCl\,AuCl_3 + H_2O$	
Au = 37,34 %	37,27 %.

Freie Säure.

Um aus dem salzsauren Salz die freie Säure darzustellen, wurde die wässerige Lösung des Chlorhydrats bei Gegenwart von Bleioxyd mehrere Male auf dem Wasserbade bis zum Trocknen eingedampft, bis die wässerige Lösung nur noch geringe Chlorreaktion zeigte. Darauf wurde die Lösung der freien Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit. Beim Eindampfen der Lösung bemerkte ich, dass die Säure in heissem Wasser bei weitem schwerer löslich ist, als in kaltem. Sie scheidet sich infolgedessen aus heisser Lösung leicht ab und ist daher von anorganischen Verunreinigungen bequem zu trennen.

Nach dreimaligem Ausscheiden der Säure aus heissem Wasser erhielt ich sie als ein weisses glänzendes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 300° lag.

Zur Analyse trocknete ich den Körper mehrere Stunden bei 110 bis 120°, wobei ich ihn wasserfrei erhielt.

1. 0,1792 gr Substanz ergaben 0,4184 gr CO_2 und 0,1482 gr H_2O.
2. 0,1608 gr Substanz lieferten bei 20,5° C und 745 mm Barometerstand 12,4 cm^3 N.

Berechnet für:	*Gefunden:*	
$C_8H_{14}N \cdot COOH$	I.	II.
C = 63,90 %	63,67 %	—
H = 8,87 %	9,18 %	—
N = 8,28 %	—	8,60 %

Scheidet man die Säure nicht rasch aus, dadurch, dass man ihre Lösung erhitzt, sondern lässt dieselbe während mehrwöchentlichen Stehens an der Luft langsam verdunsten, so erhält man prächtige, ausgebildete, glasglänzende Prismen der Säure mit 2 Molekülen Kristallwasser.

Da der Körper gerade so wie das salzsaure Salz sehr leicht sublimiert, muss man bei der Kristallwasserbestimmung sehr vorsichtig verfahren und beim Trocknen die Temperatur nicht über 105 bis 110° steigern.

Wasserbestimmung:

0,1085 gr Substanz nahmen nach ½ stündigem Erhitzen um 0,0189 gr ab. Beim weitern Erhitzen blieb das Gewicht konstant.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_8H_{14}N \cdot COOH + 2\,H_2O$	
$H_2O = 17,56\,\%$	17,41 %.

Methyläther.

$C_8H_{14}N \cdot CO \cdot OCH_3$.

Dass die Säure eine Carboxylgruppe enthält, ergiebt sich aus der Thatsache, dass sie sich leicht mit Alkohol und Salzsäure esterifizieren lässt.

Zur Darstellung des Methyläthers wurden 12 gr des Chlorhydrates der Säure mit 60 cm^3 absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht und gasförmige Salzsäure durchgeleitet. Man kocht etwa 4 Stunden lang. Nach weiteren 2 Stunden filtriert man die abgeschiedenen Kristalle (1,7 gr Chlorammonium) ab und verdunstet den Methylalkohol. Den Rückstand giesst man vorsichtig auf eine eiskalte Pottaschelösung, die vorher mit Äther überschichtet war.

Der sich ausscheidende freie Ester geht in den Äther über. Man schüttelt fünfmal mit Äther aus, trocknet auf fester Pottasche und destilliert den Äther auf dem Wasserbade ab.

Die freie Ester-Base wird schon nach zweimaliger Destillation ganz rein erhalten und bildet eine bei 740 mm Barometerstand und 201° konstant übergehende, wasserhelle Flüssigkeit, die einen schwachen, aber betäubenden alkaloïdartigen Geruch besitzt.

Will man bei der Esterifizierung eine gute Ausbeute erhalten, so muss vor allem auf grösste Sauberkeit und Trockenheit der zu benutzenden Gefässe sowie der Säure gesehen werden.

Bei der Analyse lieferten:

0,1307 gr Substanz bei 18° C und 737 mm Barometerstand 9,20 cm^3 N.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_8H_{14}N \cdot CO \cdot OCH_3$	
$N = 7{,}65\ \%$	$7{,}77\ \%$.

Der Ester muss mit der grössten Vorsicht verbrannt werden, da leicht infolge unverbrannten Kohlenoxyds beträchtliche Analysenfehler auftreten können.

Äthyl-Ester.

$C_8H_{14}N \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Bei der Darstellung des Äthyl-Esters verfährt man analog der eben beschriebenen Darstellung des Methyläthers, nur mit dem Unterschiede, dass man statt des Methylalkohols die entsprechende Menge Äthylalkohol anwendet.

Der Ester bildet ebenfalls eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, alkaloïdartigem Geruch, die bei 740 mm Druck den konstanten Siedepunkt von 212° zeigt (Thermometer bis 150° i. D.).

Bei der Analyse des Äthyl-Esters ergaben:

0,1173 gr Substanz bei 16,3° C und 737 mm Barometerstand 7,8 cm^3 N.

Berechnet für:	*Gefunden:*
$C_8 H_{14} N \cdot CO \cdot OC_2 H_5$.	
N = 7,17 %	7,50 %.

Der Äthyläther bereitete mir bei der Stickstoffanalyse noch grössere Schwierigkeiten, als der Methyläther, da ich trotz peinlichster Sorgfalt bei der Analyse das Auftreten beträchtlicher Mengen von Kohlenoxyd nicht vermeiden konnte. Ich sah mich daher genötigt, das Gasgemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff über Kupferchlorür aufzufangen und dasselbe so lange stehen zu lassen, bis sein Volumen nicht mehr abnahm (nach etwa 6 Tagen) und somit kein Kohlenoxyd mehr absorbiert wurde.

Die obige Analysenzahl beweist, dass trotz des etwas umständlichen Verfahrens ein befriedigendes Resultat erzielt wurde.

Überführung des Äthyl-Esters in das Säureamid.

Zur Überführung des Esters in das Säureamid erhitzte ich je 1 bis 2 gr des Äthyläthers mit 6 bis 8 cm^3 eines unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigten Methylalkohols etwa 36 Stunden lang auf die Temperatur von 180 bis 200°.

Ich musste eine so hohe Temperatur und Zeitdauer anwenden, weil ich mich durch Vorversuche davon überzeugt hatte, dass der Ester bei niedrigerer Temperatur und kürzerem Erhitzen gar nicht mit dem alkoholischen Ammoniak sich umsetzt, sondern unverändert zurückerhalten wird.

Auch bei den von mir gewählten Bedingungen erhielt ich nur wenige Decigramme des Amids, das ich beim Eindampfen der alkoholischen Lösung, Aufnehmen des öligen Rückstandes mit Wasser und Versetzen der wässerigen Lösung mit Stangenkali in Gemeinschaft mit unangegriffenem Ester erhielt.

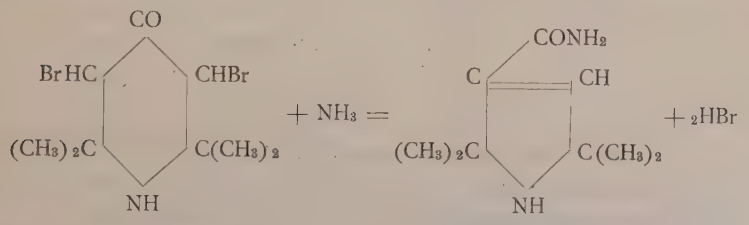
Giebt man zu der öligen Schicht ein wenig Äther, so scheidet sich eine flockige Masse ab. Dieselbe wurde durch Aufstreichen auf Tonteller von dem noch anhaftenden Öl befreit und aus Benzol umkristallisiert.

In reinem Zustande zeigt die Base den scharfen Schmelzpunkt von 180°. Sie liess sich hierdurch, wie auch durch ihre Kristallform (feine Nadeln) und ihre Löslichkeitsverhältnisse leicht und sicher mit derjenigen Base identifizieren, die durch Einwirken von Ammoniak auf das Dibromtriacetonamin entsteht.

Schliesslich habe ich das Amid noch durch Behandlung mit salpetriger Säure in das Nitrosamin übergeführt, das bei 201° schmilzt und eine weitere Bestätigung der Identität der Base bildet.

Zusammenstellung der Resultate.

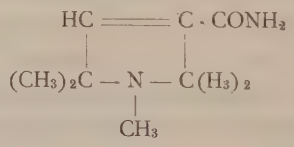
In vorliegender Arbeit ist der Nachweis geführt worden, das die von Pauly dargestellte Iminotriacetonamin genannte Base $C_9H_{16}ON_2$ nach folgender Gleichung aus dem Dibromsubstitutionsprodukt des Triacetonamins entsteht:



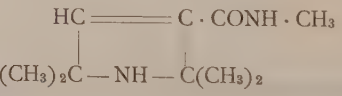
und also das α-Tetramethyl-β-Pyrrolincarbonsäureamid ist.

Die Beweisführung zerfällt in folgende Teile:

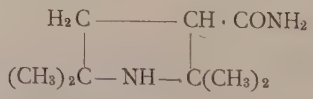
1. Die Base besitzt keine Ketonnatur.
   (Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Blausäure.)
2. Sie hat aus dem Triacetonamin die sekundäre Amingruppe übernommen. Das beweist:
   a) die Bildung einer Monoacetylverbindung;
   b) einer Mononitrosoverbindung;
   c) die Anlagerung von Jodmethyl, wobei sich:
3. das Jodhydrat der methylierten Base:



   das N-Methyl-Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid bildet.
4. Die unter 3. aufgeführte methylierte Base ist isomer der durch Einwirkung von Methylamin auf das Dibromtriacetonamin entstehenden methylierten Base:



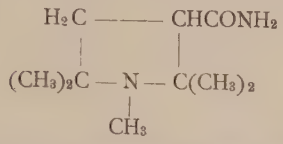
   dem Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid.
5. Die Base $C_8H_{14}CONH_2$ enthält zwischen den β, β-Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung: sie entfärbt Permanganat und geht:
6. bei der Reduktion in die um 2 Wasserstoff reichere, permanganatbeständige Base:



   über: das Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid. Letztere Base liefert:
   a) ein Bromhydrat,
   b) ein Golddoppelsalz,

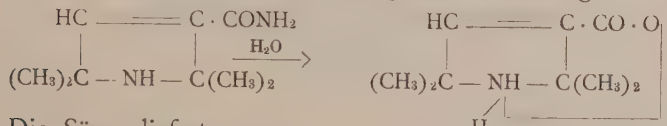
c) ein Platindoppelsalz,
d) ein Pikrat,
e) ein Nitrosamin.

7. Mit Jodmethyl bildet sie das Jodhydrat der methylierten Base:



das N-Methyl-Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid.
Von dieser Base wurden folgende Salze dargestellt:
a) Jodhydrat,
b) Pikrat,
c) Golddoppelsalz,
d) Platindoppelsalz.

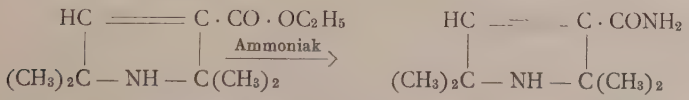
8. Mit Säuren und Alkalien spaltet sich das Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid in Ammoniak und Tetramethylpyrrolincarbonsäure nach folgender Gleichung:



Die Säure liefert:
a) ein Chlorhydrat,
b) ein Golddoppelsalz.

9. Die Säure lässt sich mit Alkohol und Salzsäure ätherifizieren:
a) Methyläther,
b) Äthyläther.

10. Der Äthyläther geht mit alkoholischem Ammoniak in das Säureamid über:



11. Das so erhaltene Säureamid ist identisch mit derjenigen Base $C_9H_{16}ON_2$, die durch Einwirkung von Ammoniak auf das Dibromtriacetonamin erhalten wurde.

Gedruckt bei A. Bagel, Düsseldorf.